

Claims

(1) An ink for image recording used in the inkjet or ink mist recording process effecting recording by spraying ink in a form of micro droplets or mist from a recording head and then adhering the ink onto plain paper; characterized in that containing at least water, 0.5 to 10 wt% of dye and/or pigment and 5 to 40 wt% of organic ultra fine particles having an average particle size of 0.5  $\mu\text{m}$  or less and an internally crosslinked three dimensional structure.

(2) An ink for image recording as claimed in Claim 1, wherein the ink has a viscosity at 20°C within a range from 1.2 to 10 centipoises.

Page 4, upper right column, line 1 to page 5, upper right column, line 1 of the description

As the pigment, a fine particle dispersion of general organic/inorganic pigment can be used, where such dispersion having a pigment particle diameter as fine as 0.1 $\mu\text{m}$  or less is preferable.

An amount of addition of the dye or pigment preferably ranges from 0.5 to 10 wt%, since a desired tone or density is not attainable below 0.5 wt% and clogging tends to occur above 10 wt%.

As the solvent used in the present invention, water or a mixed solvent of water and water-soluble organic solvent can be used.

Water is preferably distilled pure water.

The water-soluble organic solvents used as mixed with water include alkyl alcohols with a carbon number of 1 to 4, ketones, ethers, polyalkylene glycols, alkylene glycols, glycerin and lower alkyl ethers of polyvalent alcohols.

These water-soluble organic solvents can be used individually, or in combination of two or more thereof to provide appropriate ink properties.

As for the ink properties in the present invention, the viscosity at 20°C is preferably 1.2 to 10 cp, since the drying property in a high-speed printing may be degraded below 1.2 cp and clogging may occur to degrade stability in ink jetting over 10 cp.

Besides the basic constitution of the present invention described above, known



dispersant, surfactant, viscosity adjusting agent, surface tension adjusting agent, resistivity adjusting agent, pH adjusting agent or mildewproofing agent may be added as required.

When the ink is intended for use in the inkjet process in which the ink is jetted with the aid of thermal energy, thermal properties thereof (for example, specific heat, thermal expansion coefficient, and heat conductivity) will be adjusted.

While Examples and Comparative Examples will be described hereinafter, it is to be understood that the present invention is not limited thereto.

#### Example 1

Amounts of the individual ink components shown below are expressed in wt%.

Direct Black #19	3%
Micro gel solution with a solid concentration of 20%	75%
Diethylene glycol	10%
Distilled pure water	12%

The above components were thoroughly mixed by stirring in a container, and filtered through a membrane filter with a pore size of 0.5  $\mu\text{m}$ , to prepare ink for recording.

#### Example 2

Carbon Black (pigment)	5%
Micro gel solution with a solid concentration of 20%	80%
Diethylene glycol	10%
Distilled pure water	5%

The above components were thoroughly mixed by stirring and the mixture was then dispersed using a ball mill until the particle size of the pigment became 0.1  $\mu\text{m}$  or below.



### Example 3

Inks having the compositions shown below were prepared according to the method described in Example 1.

Direct Black #19	3%
Micro gel solution with a solid concentration of 20%	80%
Diethylene glycol	10%
Distilled pure water	7%

Acid Yellow #23	3%
Micro gel solution with a solid concentration of 20%	80%
Diethylene glycol	10%
Distilled pure water	7%

Acid Red #87	3%
Micro gel solution with a solid concentration of 20%	80%
Diethylene glycol	10%
Distilled pure water	7%

Acid Blue #9	3%
Micro gel solution with a solid concentration of 20%	80%
Diethylene glycol	10%
Distilled pure water	7%



⑫ 公開特許公報(A) 平3-56573

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 D 11/00  
11/02

識別記号

PSZ  
PTF A  
PTG B

庁内整理番号

7038-4 J  
7038-4 J  
7038-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)3月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 画像記録用インク

⑮ 特 願 平1-192246

⑯ 出 願 平1(1989)7月25日

⑰ 発 明 者 大 西 弘 幸 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式  
会社内

⑱ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
会社

⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

画像記録用インク

2. 特許請求の範囲

(1) 記録ヘッドから微小液滴インクもしくは霧状インクを噴出させ、普通紙上に該インクを付着させ記録を行うインクジェットまたはインクミスト記録方法に用いる画像記録用インクにおいて、少なくとも水と、0.5重量%~10重量%の染料および/または顔料を含有し、平均粒径が0.5μm以下の内部3次元架橋した有機超微粒子を5重量%~40重量%含有することを特徴とする画像記録用インク

(2) 20℃におけるインク粘度が1.2~10センチポイズの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の画像記録用インク。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、微小液滴インクまたは霧状インクを記録ヘッドから噴出させ、普通紙上に記録を行う

インクジェットもしくはインクミスト記録方法に用いる画像記録用インクに関し、特にビジネスもしくはパーソナル分野で用いる普通紙に対して安定したモノクロおよびカラーの記録が可能で、高速かつ高品位な印写を可能に目づまりの心配のない、保存安定性に優れた画像記録用インクに関する。

〔従来の技術〕

従来、インクジェット記録方式としては、コンティニューアスタイプとオンデマンドタイプの2つに大別することができ、前者は荷電制御型(Herz方式)、後者は電気機械変換式(Kyser方式)、電気熱変換方式(バブルジェット、サーマルインクジェット)、静電吸引式(スリットジェット、電界制御式)がある。

また、インクミスト記録方法としては、超音波エネルギーにより記録インクを霧化させ、発生した霧状インクに電荷を与え、帯電インクミストを静電的に紙に記録する方法がある。

このようなジェット記録方式に用いるインクとし

ては、主として水系インクと非水系インクがあるが、臭気・安全性・にじみの面で水系インクが主流を占めている。

水系インクは、各種の水溶性染料または顔料を水または水と水溶性有機溶剤からなる液媒体に溶解または分散させ、必要に応じて各種添加剤が添加されたものが現在使用されている。

これらジェット記録の長所として、

- ①直接記録であるためプロセスが簡単
- ②無騒音
- ③カラー化が容易
- ④高速記録が可能
- ⑤普通紙が使用できるため低ランニングコストが可能
- ⑥微小インクを用いるため高解像度の記録が可能

以上の特徴を有しており以前からその将来性が注目されていた。

近年、パーソナルコンピュータを始めとするOA機器用プリンタとして上記特徴を有したジェ

ットプリンタの本格的な製品化時代の到来であると考えられる。

しかし、製品としてはまだ成長期の入口に足をふみ入れた段階であり、解決しなければならない技術的課題も多いのが現状である。

上記記録方法において、方式のレバニヤ求項目が若干異なるものの、共通して要求される項目として、

- 1) にじみがなく高品位な記録画像が得られること
- 2) インクの乾燥・定着速度が速く、尾引きのないこと
- 3) ノズル及びインク流通経路で目づまりせず吐出が安定していること
- 4) インクの分散安定性・保存性・安全性がよいこと
- 5) 記録温度が高いこと
- 6) 印刷物の耐光性・耐候性・耐水性がよいこと

等が特に重要である。

現在、上記の要求項目の全てを満足させるために記録用インク及び装置の両面から精力的な検討がなされており、要求性能によってはかなりの改良が認められてきている。

しかし、一番の普及を妨げている要因としてはオフィスや家庭で一般的に使用されている普通紙（国内においてはコピー用紙、国外においてはコピー用紙およびボンド紙を普通紙と呼ぶことにする）に対する印字・画像品質の悪さがあげられる。（そのため苦肉の策として、指定紙が用意されている）

すなわち、画像形成インクが記録紙に付着した際、乾燥性が悪く、また毛細管現象により第1図に示す如く、記録紙のセルロース繊維に沿ってインクが流れる為に印字・画像の品質が悪く低下する。そのためこれらの欠点が改良された画像形成用インクが強く望まれている。

この様な観点から、従来種々の普通紙記録用インクが提案されている。

例えば、特許出願公開昭55-29546号公

報には、特定の界面活性剤を添加し、表面張力を下げてインクの紙への吸収性を高めたものが提案されており、特許出願公開昭56-57862号公報には、強塩基物質を添加し高PH（ペーハー）とし、普通紙の耐水処理剤であるサイズ剤やパルプ材を化学的に溶解し、ドットの広がりや吸収性を制御する方法および特許出願公開昭58-13675号公報には、インク中に分子量4万以上のポリビニルピロリドンを入れ、ドットの広がりや紙への吸収性を制御する方法が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしこのような従来の提案のものでは、次のような問題があった。

普通紙に対して高速印刷を行った場合、それぞれ一定の効果は認められるものの、界面活性剤を含むインクでは、インクがしみこむために定着速度は速くなるが、表面張力が低いために紙の繊維に沿ったインクの拡散が改良されずにじみが生じ、印字品質が悪化する。また界面活性剤による泡立ちが生じるためノズル内に気泡が入りやすく、安



定した吐出が得られない等の問題点があった。

また、塩基物質を含むインクでは、インクの吸収性・定着性は高いが、乾燥性は充分ではなく、尾引きおよび紙の繊維に沿ったインクの拡散が改良されずにじみが生じ、満足できる印字品質が得られないという問題があった。

また、分子量4万以上のポリビニルピロリドンを含むインクでは、ノズルの目づまりに対するマージンが非常に低く、にじみに関しても十分な改良ができず、また乾燥性が悪いため尾引きが生じるという問題があった。

以上のように普通紙に対して、しみこみ依存性の高いインクでは上記1)から6)を満足することはできないことがわかった。

そこで、本発明はこのような問題点を解決するもので、その目的とするところは、記録ヘッドから微小液滴インクもしくは霧状インクを噴出させ、普通紙上に該インクを付着させ印刷を行うインクジェットまたはインクミスト記録方法において、普通紙に対して印字・画像のにじみが生じない、

果、均一に分散された内部3次元架橋した有機超微粒子の表面に着色剤である染料または顔料を吸着し、第2図に示す如く、紙の繊維上にドット形状を保持したまま皮膜を形成し、乾燥・定着する事を見いだした。

すなわち、有機超微粒子と着色剤との分子間力と樹脂粒子の紙への付着力とによりにじみ・乾燥性・定着性を解決した。

これは有機超微粒子を3次元架橋することにより、架橋度合により粒子の硬さ／柔らかさを調整することができ、表面官能基を自由に導入することにより親水性／疎水性を付与することができ、また表面電荷等を自由にコントロールできることに起因する。

また内部3次元架橋されているために樹脂粒子の溶媒蒸発時の界面張力による融着が起これにくいため、一次的な皮膜形成力は弱く、そのため目づまり・凝集を起こさず、万一乾燥したとしても容易に溶媒に再分散し、紙上で充分乾燥すると樹脂の紙への付着力により強固な皮膜を形成する。

かつ乾燥・定着性が良好で尾引きのない、また目づまりの生じない吐出安定性に優れた画像形成用インクを提供するところにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明の画像形成用インクは、記録ヘッドから微小インクもしくは霧状インクを噴出させ、普通紙上に該インクを付着させ印刷を行うインクジェットまたはインクミスト記録方法に用いる画像記録用インクにおいて、少なくとも水と、0.5重量%～10重量%の染料および／または顔料を含有し、平均粒径が0.5 $\mu$ m以下の内部3次元架橋した有機超微粒子を5重量%～40重量%含有することを特徴とする。

また前記画像形成用インクの20℃におけるインク粘度が1.2～10センチポイズの範囲にあることを特徴とする。

#### 〔実施例〕

本発明者は、ジェットインクと普通紙（コピー用紙の表と裏、ボンド紙）に対するにじみ・乾燥性について、あらゆる角度から精細に観察した結

果、万一、定着性が不十分な場合は、熱硬化により定着させることも可能である。

本発明に使用する有機超微粒子は、合成方法としては、乳化重合が極めて適した方法で、ポリマー粒子の架橋は、複数の二重結合を持つ多官能モノマーを共重合することにより達成される。

具体的には、日本ペイント株式会社のマイクロジェルを挙げることができる。これは、樹脂の主成分がスチレン・アクリル酸エステル系（スチレン、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート）樹脂で、自由に粒子径・形状・架橋度・表面官能基・多層構造等を調節でき、使用する界面活性剤も高分子タイプであるため泡発生の心配も少なく好適である。

添加量としては、固形分濃度で5重量%よりも少ないと、にじみ・乾燥性・定着性を解決することができず、40重量%よりも多いと吐出安定性、分散安定性に問題を生じるために5重量%から40重量%が好ましい。

本発明に使用する着色剤としては、従来のイン

クに使用されている水溶性染料で他のインク成分添加により、色調の変化、沈澱物の生成のないものなどのような染料でも使用できる。

具体的には、

ダイレクトブラック # 1 9  
(C. I. 3 5 2 5 5)  
ダイレクトブラック # 1 5 4  
フードブラック # 2  
(C. I. 2 7 7 5 5)  
アシッドイエロー # 2 3  
(C. I. 1 9 1 4 0)  
アシッドレッド # 8 7  
(C. I. 4 5 3 8 0)  
アシッドレッド # 1 0 6  
(C. I. 4 5 1 0 0)  
アシッドブルー # 9  
(C. I. 4 2 0 9 0)  
ダイレクトブルー # 8 6  
(C. I. 7 4 1 8 0)

等が挙げられる。

が1. 2 c pよりも低いと高速印刷において、乾燥性に問題を生じ、1.0 c pよりも大きいと目づまり、吐出安定性に問題を生じるために1. 2 ~ 1.0 c pが好ましい。

本発明の基本構成は以上の通りであるが、その他、従来公知の分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、pH調整剤、防カビ剤等を必要に応じて添加することができる。

また、熱エネルギーの作用によりインクを吐出するタイプのインクジェット方式に使用する場合には熱的な物性(例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等)が調整される。

以下、実施例・比較例を挙げることににより本発明を具体的に説明するが、本例が本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

以下の実施例中に示すインク組成物量(%)はすべて重量%である。

ダイレクトブラック # 1 9                      3 %  
固形分濃度 20 % のマイクロジェル溶液

また顔料としては、通常の有機/無機顔料を微粒子分散した物が用いられ、顔料粒径が0. 1 μ m以下に微粒子化されている物が好適である。

染料・顔料の添加量としては、0. 5 重量%未満では色調・濃度が得られず、1.0 重量%を超えると目づまりを起しやすくなるために0. 5 重量% ~ 1.0 重量%が好ましい。

本発明に用いる溶媒は、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が用いられる。

水としては、蒸留純水を使用するのが好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、炭素数1~4アルキルアルコール類、ケトン類、エーテル類、ポリアルキレングリコール類、アルキレングリコール類、グリセリン、多価アルコールの低級アルキルエーテル等が用いられる。

これら水溶性有機溶剤は単独で使用することも可能であるが、適正なインク物性を付与するために、2種またはそれ以上の溶剤を混合して使用することもできる。

本発明のインク物性としては、20℃での粘度

	7.5 %
ジエチレングリコール	1.0 %
蒸留純水	1.2 %
上記の各成分を容器の中で充分混合攪拌し、ボアサイズ0. 5 μ mのメンブレンフィルターで透過し、記録用インクを作製した。	

#### 実施例 2

カーボンブラック(顔料)	5 %
固形分濃度 20 % のマイクロジェル溶液	8.0 %
ジエチレングリコール	1.0 %
蒸留純水	5 %
上記成分を混合攪拌後、ボールミルで顔料粒径が0. 1 μ m以下になるまで分散し、記録用インクを作製した。	

#### 実施例 3

実施例 1 に記載の方法により下記の組成を有するインクを作製した。

ダイレクトブラック # 1 9                      3 %  
固形分濃度 20 % のマイクロジェル溶液

	80%
ジェチレングリコール	10%
蒸留純水	7%

アシッドイエロー #23	3%
固形分濃度20%のマイクロジェル溶液	80%
ジェチレングリコール	10%
蒸留純水	7%

アシッドレッド #87	3%
固形分濃度20%のマイクロジェル溶液	80%
ジェチレングリコール	10%
蒸留純水	7%

アシッドブルー #9	3%
固形分濃度20%のマイクロジェル溶液	80%
ジェチレングリコール	10%

実施例1に記載の方法により下記の組成を有するインクを作製した。

ダイレクトブラック #19	2.5%
ポリビニルピロリドン	0.5%
エチレングリコール	17%
無水炭酸カリウム	0.2%
酢酸ナトリウム 3水塩	0.05%
ベストサイド	0.1%
エチレンジアミン四酢酸	0.2%
ナトリウム	
蒸留純水	79.45%

以上のインクを用い、記録方法として

- ①市販のオンデマンド型インクジェットプリンタ
- ②吐出オリフィス径50 $\mu$ m、ピエゾ振動子駆動電圧50V、周波数5KHzの試作マルチヘッド
- ③発熱素子を利用したバブルジェットプリンタ（オリフィス径50 $\mu$ m、ヒーターサイズ30 $\times$ 150 $\mu$ m、ノズル数24本、駆動電圧30V、周波数3KHz）
- ④超音波霧化を利用した荷電インクミスト記録方

蒸留純水 7%

比較例1

実施例1に記載の方法により下記の組成を有するインクを作製した。

ダイレクトブラック #19	1%
グリセリン	20%
ドデシルベンゼンスルホン酸	2%
ナトリウム	
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
蒸留純水	76.9%

#### 比較例2

実施例1に記載の方法により下記の組成を有するインクを作製した。

ダイレクトブラック #19	2%
グリセリン	5%
トリエチレングリコール	10%
10規定水酸化カリウム水溶液	2%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.1%
蒸留純水	80.9%

#### 比較例3

式（超音波振動子駆動周波数1.5MHz、駆動電圧50V）

上記4種類の方法により高圧記録を行った場合の評価結果とインク物性測定結果を表1に示す。

#### \* 1. 平均粒径測定

電気泳動光散乱光度計ELS-800  
（大塚電子製）

#### \* 2. 粘度測定

B型粘度計（回転数60rpm、20℃）  
（東京計器製）

#### \* 3. 表面張力測定

サーフィステンシオメーターHVL-ST型  
（協和界面科学製）

#### \* 4. にじみ評価

顕微鏡による100倍、400倍での観察と目視による観察

◎：繊維に沿ったにじみもなく繊維上にドットが保持されている

○：繊維に沿ったにじみは少しあるが目視ではわからない

△：目視で若干にじみがわかる

×：かなりにじんで、エッジがギザギザしている

\* 5. 乾燥・定着性評価

印字3秒後、6秒後、12秒後に紙のエッジでこする

◎：3秒後で尾引きなし

○：6秒後で尾引きなし

△：6秒後で尾引きあり

×：12秒後に尾引きあり

\* 6. 目づまり評価

キャップなし室温1ヶ月放置

○：印字可能

×：印字不可能

\* 7. インク保存性

インクを40℃で3ヶ月保存し、異物・異臭・凝集・沈殿の有無

○：無し

×：有り

\* 8. 記録濃度

以上説明したように、本発明の画像記録用インクによれば、従来から問題とされていた普通紙に対するにじみ、乾燥性・定着性に優れ、かつ目づまり、インク保存性、印刷物の耐水性にも優れた高速記録・高濃度で鮮明な記録を可能にするという効果を有する。

また、溶媒に対する容易な再分散を可能にするという効果も有する。

また、3色のプロセスカラーインクを使用することにより（必要に応じてブラックも使用）高解像度なフルカラー画像を記録することができる。

マクベス濃度計による反射O・D値の測定

\* 9. 耐水性評価

印字物を水中に5分間浸し、インクの流出を観測

○：無し

×：有り

×：有り

表1より明らかなように、実施例1～3の記録インクは、それぞれの記録方式に共通して良好な結果が得られた。

また、実施例3の記録インクのブラック、イエロー、シアン、マゼンタを各色重ね合わせにより鮮明なフルカラー画像が再現できた。

一方、比較例1～3のごとく記録インクの場合、充分満足のいく記録ができないことがわかる。

また実施例1～3からわかるように乾燥性・定着性が紙への吸収に依存しないため高濃度な記録を達成していることがわかる。

〔発明の効果〕

	インク電圧 (20℃)			C C M Y 色			電圧・電流値			印字部	インク電圧	紙の繊維 (厚さ 0.0)			紙の繊維		
	印字電圧 (V)	印字電流 (mA)	印字電流 (mA) (4000/400)	コピー電圧	コピー電流	コピー電流	コピー電圧	コピー電流	コピー電流			コピー電圧	コピー電流	コピー電流	コピー電圧	コピー電流	コピー電流
1	0.06	2.2	51.1	●	●	●	●	●	●	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	C
2	0.06	2.5	49.8	●	●	●	●	●	●	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	C
3	0.06	2.7	48.3	●	●	●	●	●	●	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	C
4	0.06	2.9	47.1	●	●	●	●	●	●	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	C
5	0.06	2.4	48.6	●	●	●	●	●	●	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	C
6	0.06	2.5	49.3	●	●	●	●	●	●	○	○	1.5	1.5	1.5	○	○	C
7		1.9	37.4	○	*	*	●	○	△	*	○	0.9	0.9	0.9	*	*	*
8		1.9	52.0	●	△	○	△	*	*	○	○	1.0	0.9	0.9	○	*	*
9		4.2	51.0	○	○	*	*	*	*	*	*	1.0	0.9	0.9	*	*	*

表 1

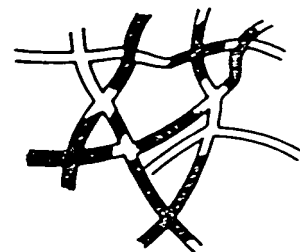
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は紙の繊維へのインクのにじみを示す模式図。

第 2 図は本発明のインクドットを示す模式図。

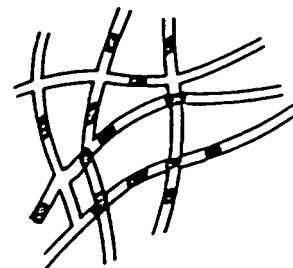
1 . . . 紙の繊維

2 . . . インク



第 1 図

以上



第 2 図

出願人 セイコーエプソン株式会社

代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (他 1 名)

